

تمرين 1

ننجز العمود الممثل في التبيانة جانبه حيث:

– للمحلولين الحجم $v=50ml$ نفســـه والتركيز البدئي $0,5mol.L^{-1}$ نفسه.

– يشير الفولطمتر إلى قيمة موجبة.

فولطمتر

قنطرة أيونية

Ag^{+} Pb^{2+}

1 – حدد الأنود والكاثود في هذا العمود.

2 – اكتـــب صيغة المزدوجتين المتدخلتين فـــي هذا العمود، وأعط رمزه.



3 – اكتب معادلة التفاعل في كل نصف من العمود خلال اشتغاله، ثم استنتج حصيلة التفاعل.

4 – علما أن ثابتة التوازن المقرونة بهذا التفاعل هي $K=6,8.10^{28}$:

1.4 – هل العمود يوجد في توازن أم خارجه؟ علل الجواب.

2.4 – صف التغيرات التي تطرأ كل إلكترود خلال اشتغال العمود.

5 – ينتج العمود تياراً شدته $250mA$ خلال ساعة ونصف:

1.5 – احسب كمية الكهرباء التي انتقلت عبر الدارة خلال هذه المدة.

2.5 – اعتماداً على جدول تقدم التفاعل عند الكاثود، أوجد تركيز أيونات الفضة عند نهاية التجربة.

نعطي: $\mathcal{F}=96500C/mol$

الحـل

1 – تحديد الأنود والكاثود:

الأنود هو القطب السالب، والكاثود هو القطب الموجب.

2 – صيغة المزدوجتين:

يتكون هذا العمود من المزدوجتين الفلزيتين: Ag^{+}/Ag و Pb^{2+}/Pb

رمز هذا العمود: $\ominus\ Pb/Pb^{2+}\ //\ Ag^{+}/Ag\ \oplus$

أكسدة أنودية
اختزال كاثودي

3 – كتابة المعادلات:

– معادلة الاختزال: يحدث الاختزال دائماً عند القطب الموجب للعمود (الكاثود) ويهم المزدوجة Ag^{+}/Ag:

بحيث:

$$Ag^{+}+1e^{-} \longrightarrow Ag \quad (1)$$

– معادلة الأكسدة: تحدث الأكسدة دائماً عند الأنود: ونسميها الأكسدة الأنودية وتهم المزدوجة Pb^{2+}/Pb

$$Pb \longrightarrow Pb^{2+}+2e^{-} \quad (2)$$

– حصيلة التفاعل: ننجز العملية: $2\times(1)+(2)$

$$2Ag^{+} + Pb \longrightarrow 2Ag + Pb^{2+}$$

1.4 – حالة المجموعة:

لنحدد خارج التفاعل عند الحالة البدئية:

$$Q_{ri} = \frac{[Pb^{2+}]_i}{[Ag^{+}]_i^2} = \frac{0,5}{(0,5)^2} = 2$$

نلاحظ، باعتبار ثابتة التوازن، أن $Q_{ri}<K$. المجموعة توجد إذن خارج حالة التوازن.



2.4 - تغيرات الإلكترود:

تتطور المجموعة في المنحنى المباشر لأن $Q_{ri} < K$، ويؤدي ذلك إلى:

- تكون فلز الفضة مما يؤدي إلى ارتفاع كتلة هذا الإلكترود.
- استهلاك فلز الرصاص مما يؤدي إلى تناقص كتلة هذا الإلكترود.

1.5 - حساب Q:

لدينا العلاقة: $Q=I.t$

ت.ع: $Q=0,25.\ 90.60$

$Q=1350C$

2.5 - تركيز الأيونات Ag^+:

معادلة التفاعل عند الكاثود	$Ag^+_{(aq)} + 1e^- \rightarrow Ag_{(s)}$			
حالة المجموعة	التقدم	كميات المادة		$n(e^-)$
في البداية	0	$n_i(Ag^+)$	$n_i(Ag)$	0
عند اللحظة t	x	$n_i(Ag^+)-x$	$n_i(Ag^+)+x$	x

نحدد قيمة x انطلاقا من هذا الجدول، حيث:

لدينا عند اللحظة t:

$n(Ag^+)=n_i(Ag^+)-x$

$=[Ag^+]_iV-x$

إذن: $[Ag^+] = \dfrac{n(Ag^+)}{V} = [Ag^+]_i - \dfrac{x}{V}$

ونحدد قيمة x انطلاقا من Q:

$Q=n(e^-).\mathscr{F}$

بحيث: $x=n(Ag^+)=n(e^-)$

إذن: $Q=x.\mathscr{F}$

إذن: $x = \dfrac{Q}{\mathscr{F}} = \dfrac{1350}{96500} \simeq 1,4.10^{-2}mol.$

- حساب $[Ag^+]$: $[Ag^+] = [Ag^+]_i - \dfrac{x}{v}$

$[Ag^+] = 0,5 - \dfrac{1,4.10^{-2}}{50.10^{-3}}$

$[Ag^+]=0,22\ mol.L^{-1}$

تمرين 2

نعتبر الدارة الممثلة في الشكل جانبه:

1 - عين منحى التيار خارج دارة العمود.

2 - حدد قطبية العمود، وأعط رمزه الاصطلاحي.

3 - حدد حملة الشحن في مختلف أجزاء الدارة موضحاً منحى حركة كل منها.

4 - اكتب معادلة التحول الذي يطرأ على مستوى كل إلكترود، واستنتج معادلة التفاعل داخل العمود.

5 - يشتغل العمود خلال مدة ساعة حيث يمر في الدارة التيار كهربائي الممثل في الشكل السابق:

1.5 - احسب عدد الإلكترونات التي تجتاز الدارة خلال هذه المدة.

2.5 - ما الإلكترود الذي تزايدت كتلته؟ علل جوابك.

احسب الكتلة Δm المتزايدة.

معطيات: $M(Fe)=56g.mol^{-1}$ ، $M(Sn)=118,7g.mol^{-1}$

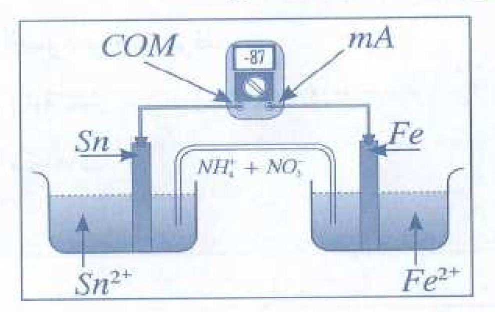
$e=1,6.10^{-19}C$ ، $N_A=6,02.10^{23}$



الحـل

1 - منحى التيار الكهربائي:

بمـا أن تركيب الأمبيرمتر أدى إلى قيمة سـالبة، فهذا يعنـي أن هذا الجهاز يؤدي في التركيب المعاكس إلى قيمة موجبة كما يبينه الشكل أسفله.



2 - قطبية ورمز العمود:

$\ominus \quad Fe/Fe^{2+}//Sn^{2+}/Sn \quad \oplus$

3 - حملة الشحن:

– خـارج العمـود: تنتقـل الإلكترونـات مـن إلكتـرود الحديد Fe نحـو إلكتـرود القصدير Sn.

– داخل العمـود: يعزى مرور التيـار الكهربائي بين المحلوليـن إلى حركة الأيونـات التي تتحرك لتحقيق التعادل الكهربائي في كل محلول.

الكاثيونات: NH_4^+ تتجه نحو المحلول الذي يتناقص فيه عدد الشحن الموجبة بسبب الاختزال: (محلول Sn^{2+})

– الأيونات NO_3^- و SO_4^{2-}: تتجه نحو محلول أيونات الحديد II (Fe^{2+}) الذي يرتفع فيه عدد الشحن الموجبة Fe^{2+} بسبب الأكسدة.

4 - معادلة التفاعل:

• الأكسدة عند الأنود $\ominus$: $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$

• الاختزال عند الكاثود $\oplus$: $Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn$

• معادلة التفاعل: $Fe + Sn^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + Sn$

1.5 - عدد الإلكترونات:

لدينا العلاقة: $Q = I.\Delta t$

حيث Q تمثل الشحنة المحمولة من طرف العدد N للإلكترونات الذي اجتاز مقطع السلك خلال المدة Δt.

$$Q = |N(-e)| = Ne$$

$$N = \frac{Q}{e} = \frac{I.\Delta t}{e}$$

يشير الأمبيرمتر إلى الشدة: $I = 87mA$

$$N = \frac{87.10^{-3}.3600}{1,6.10^{-19}} = 1,95.10^{21}$$

2.5 - حساب Δm:

الالكترود الذي تزايدت كتلته هو الكاثود Sn حيث حدث عنده توضع فلزي نتيجة اختزال الأيونات Sn^{2+}:

باستعمال الجدول الوصفي للاختزال:

$$Sn^{2+} + 2e^- \longrightarrow Sn$$

نكتب: $x = \frac{n(e^-)}{2} = n(Sn)$

ومنه: $n(e^-) = 2.n(Sn)$

$$\frac{N}{N_A} = 2.\frac{m(Sn)}{M(Sn)}$$

$m(Sn)$: الكتلة المتوضعة وتمثل الفرق:

$$m_f(Sn) - m_i(Sn)$$

$$m(Sn) = \frac{1}{2}\frac{N}{N_A}.M(Sn)$$

$$m(Sn) = \frac{1}{2}.\frac{1,95.10^{21}}{6,02.10^{23}}.118,7 \simeq 192mg$$

تمرين 3

– ننجز العمود ذا الرمز الاصطلاحي التالي: $Zn_{(s)} / Zn^{2+}_{(aq)} // Pb^{2+}_{(aq)} / Pb_{(s)}$

تركيز الأيونات الفلزية في كل من المحلولين: $C = [Zn^{2+}]_i = [Pb^{2+}]_i = 0,1mol/L$

حجم كل محلول $v=50mL$

نعتبر أن الإلكترودين سميكان بما فيه الكفاية:



1 – حدد معادلة نصف التفاعل في كل مقصورة، ثم استنتج معادلة التفاعل الحاصلة في العمود.

2 – أنجز الجدول الوصفي لتقدم التفاعل محدداً المتفاعل المحد.

3 – علماً أن ثابتة التوازن K المقرونة بتفاعل العمود تساوي $4,6.10^{20}$:

1.3 – حدد ما إذا كان التفاعل تاماً أم محدوداً.

2.3 – استنتج نسبة التقدم النهائي للتفاعل.

4 – احسب كمية الكهرباء التي تجتاز الدارة بين لحظة اشتغال العمود ولحظة توقفه.

5 – ما المدة الزمنية التي يمكن للعمود أن يزود خلالها دارة كهربائية بتيار شدته ثابتة $10mA$؟

6 – احسب تركيز الأيونات الفلزية عندما يتوقف العمود عن الاشتغال.

معطيات: $\mathcal{F}= 96500C/mol$

الحـل

1 – معادلة التفاعل:

يتبين من الرمز الاصطلاحي للعمود أن الإلكترود الموجب هو Pb، وعنده يطرأ الاختزال:

$$\ominus \quad Zn/Zn^{2+}//Pb^{2+}/Pb \quad \oplus$$

$$(1) \quad Pb^{2+} + 2e^- \longrightarrow Pb$$

ويلعب الإلكترود Zn دور الفصل السالب، وعنده تطرأ الأكسدة:

$$(2) \quad Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$$

بجمع المعادلتين (1) و(2):

$$Zn + Pb^{2+} \longrightarrow Zn^{2+} + Pb.$$

2– الجدول الوصفي:

نلاحظ من خلال المعطيات أن المتفاعل Zn يوجد بكمية وافرة لأن الإلكترود سميك بما فيه الكفاية، إذن المتفاعل المحد هو الأيونات Pb^{2+}

كميات المادة	$n(Zn)$	$n(Pb^{2+})$	$n(Zn^{2+})$	$n(Pb)$	التقدم x
الحالة البدئية	وفير			وفير	0
الحالة البسيطة	وفير	cV-x	$cV+x$	وفير	x
الحالة النهائية	وفير	0	$cV+x_f$	وفير	x_f

1.3 – طبيعة التفاعل:

الثابتة K المقرونة بالتفاعل كبيرة جدا، حيث: $K > 10^4$، إذن التفاعل يعتبر تاماً.

2.3 – استنتاج τ:

بما أن التفاعل تام فإن نسبة تقدمه تقارب %100، ومنه: $\tau = 1$

4 – كمية الكهرباء:

لدينا العلاقة: $Q = n(e^-) . \mathcal{F}$

$Pb^{2+} + 2e^- \longrightarrow Pb$		
كميات المادة	$n(Pb^{2+})$	$n(e^-)$
الحالة البدئية	cV	
بعد المدة Δt	cV-x	$2x$

باستعمال الجدول الوصفي لهذا الاختزال، نكتب:

$$x = \frac{n(e^-)}{2} = n(Pb^{2+})$$

حيث $n(Pb^{2+})$ كمية مادة Pb^{2+} الداخلة في التفاعل منذ غلق الدارة إلى لحظة توقف العمود.

إذن: $n(Pb^{2+}) = n_i\,(Pb^{2+})$

$= CV$

وبالتالي: $n(e^-) = 2CV$

إذن: $Q = 2.C.V.\mathcal{F}$

ت.ع: $Q = 2.\ 0,1.\ 50.10^{-3}.\ 96500$

$Q = 965\ C$



5- حساب المدة Δt :

لدينا العلاقة:

$Q = I.\Delta t$

إذن:

$\Delta t = \frac{Q}{I}$

ت. ع: $\Delta t = \frac{965}{10.10^{-3}} = 96500s \simeq 26h\,48mn$

$\Delta t \simeq 1j\,2h\,48mn$

6- حساب التراكيز النهائية:

لدينا:

$x_f = cV$

ولدينا من الجدول الوصفي: $n_f(Zn^{2+}) = cV + x_f$

إذن: $n_f(Zn^{2+}) = 2cV$

$[Zn^{2+}]_f = \frac{2cV}{V} = 2c$

$[Zn^{2+}]_f = 2c = 0,2mol/L.$

و $[Pb^{2+}] = 0$

تمرين 4

نعتبر العمود المكون من نصفي العمودين $Cu^{2+}_{(aq)}/Cu_{(s)}$ و $Ag^{+}_{(aq)}/Ag_{(s)}$

يحتوي نصف كل عمود على حجم $V=100mL$ من محلول تركيزه المولي $C=0,100mol.L^{-1}$ لكل من Cu^{2+} و Ag^{+}

يمر التيار الكهربائي خارج العمود من إلكترود الفضة نحو إلكترود النحاس.

1- أعط التبيانة، ثم التمثيل الاصطلاحي للعمود.

2- عين، معللا جوابك، التفاعل الذي يحدث عند كل إلكترود أثناء اشتغال العمود.

3- اكتب معادلة التفاعل الذي يحدث داخل العمود أثناء اشتغاله.

4- علما أن هذا العمود يمرر تيارا كهربائيا شدته $I=80mA$ خلال مدة $\Delta t = 1h$؛

1.4- احسب كمية الكهرباء الممرة خلال هذه المدة.

2.4- استنتج كمية مادة الإلكترونات التي نقلت هذه الكمية من الكهرباء.

3.4- احسب تغير كتلة إلكترود الفضة والتركيز النهائي للأيونات Ag^{+}.

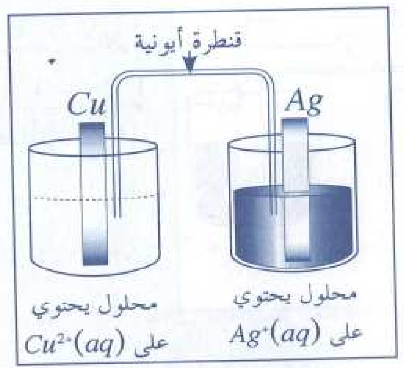
4.4- حدد التركيز النهائي للأيونات Cu^{2+} وتغير كتلة النحاس.

نعطي: $M(Cu)=63,5g.mol^{-1}$ ؛ $M(Ag)=108g.mol^{-1}$ وثابتة فرداي: $F=9,65.10^{4}C.mol^{-1}$

الحل

1- تبيانة العمود ورمزه الاصطلاحي:

التبيانة:



الرمز أو التمثيل الاصطلاحي:

$Cu_{(s)}/Cu^{2+}_{(aq)} \,//\, Ag^{+}_{(aq)}/Ag_{(s)}$

2- التفاعل عند كل إلكترود:

بما أن التيار الكهربائي يمر (عند غلق الدارة) من إلكترود الفضة نحو إلكترود النحاس، فإن الإلكترونات تمر في المنحى المعاكس، مما يعني أن:

- الإلكترونات تغادر صفيحة النحاس، وهي مقر الأكسدة التالية: $(1)\ Cu \longrightarrow Cu^{2+} + 2e^{-}$

- وتصل إلى إلكترود الفضة، وهي مقر الاختزال التالي: $(2)\ Ag^{+} + e^{-} \longrightarrow Ag$

3- معادلة التفاعل داخل العمود:

من (1) و(2) لدينا:

$Cu + 2Ag^{+} \longrightarrow Cu^{2+} + 2Ag$

1.4- حساب Q:

$Q = I.\Delta t = 80.10^{-3}.3600 = 288C$

2.4- كمية مادة الإلكترونات:

لدينا العلاقة:

$Q = n(e^{-}).\mathcal{F}$

$n(e^{-}) = \frac{Q}{\mathcal{F}} = \frac{288}{96500} \simeq 3.10^{-3}mol$



3.4– حساب تغير إلكترود الفضة وتركيز Ag^+:

نستعمل الجدول الوصفي للتفاعل عند إلكترود الفضة:

	$Ag^+ + 1e^- \longrightarrow$	Ag	$n(e^-)$
الحالة البدئية	$n_i(Ag^+)=CV$	$n_i(Ag)$	
بعد المدة Δt	$CV-x$	$n_i(Ag)+x$	x

كمية مادة الفضة Ag بعد المدة Δt هي:

$n_f(Ag)=n_i(Ag)+x$

وحيث إن: $n(e^-)=x$ ، فإن: $n_f(Ag)=n_i(Ag)+n(e^-)$

إذن:

$$\frac{m_f(Ag)}{M(Ag)}=\frac{m_i(Ag)}{M(Ag)}+n(e^-)$$

$$\frac{m_f(Ag)-m_i(Ag)}{M(Ag)}=n(e^-)$$

تغير كتلة الفضة هو:

$$\Delta m(Ag)=m_f(Ag)-m_i(Ag)=M(Ag).n(e^-)$$

$$\Delta m(Ag)=108.3.10^{-3}=0,324g$$

– تركيز الأيونات Ag^+:

من نفس الجدول السابق لدينا:

$n_f(Ag^+)=CV-x=CV-n(e^-)$

إذن:

$$[Ag^+]_f=\frac{CV-n(e^-)}{V}=C-\frac{n(e^-)}{V}$$

$$[Ag^+]=0,1-\frac{3.10^{-3}}{100.10^{-3}}=0,097mol.L^{-1}$$

$$=9,7.10^{-2}mol.L^{-1}$$

4.4– تركيز الأيونات Cu^{2+} وتغير كتلة إلكترود النحاس:

نستعمل نفس الطريقة السابقة بالاعتماد على الجدول الوصفي للأكسدة:

	$Cu \longrightarrow$	$Cu^{2+} + 2e^-$		$n(e^-)$
$t=0$	$n_i(Cu)$	CV		
بعد المدة Δt	$n_f(Cu)=n_i(Cu-x')$	$CV+x'$		$2x'$

– تركيز Cu^{2+} بعد المدة Δt من اشتغال العمود:

$$n_f(Cu^{2+})=CV+x'=CV+\frac{n(e^-)}{2}$$

$$[Cu^{2+}]_f=C+\frac{n(e^-)}{2V}$$

$$[Cu^{2+}]_f=0,1+\frac{3.10^{-3}}{2.0,1}=0,115mol/L$$

– تغير كتلة إلكترود النحاس:

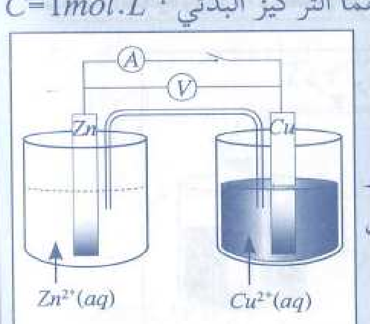
$$\Delta m(Cu)=m_f(Cu)-m_i(Cu)$$
$$=(n_f-n_i).M(Cu)$$
$$=-x'.M(Cu)$$
$$=-\frac{n(e^-)}{2}.M(Cu)$$
$$=-\frac{3.10^{-3}}{2}.63,5$$
$$=-95,25.10^{-3}g$$

تتناقص كتلة إلكترود النحاس ب $95,25mg$ خلال المدة Δt من اشتغال العمود.



تمرين 5

ننجز عمود دانييل انطلاقاً من المحلولين $Cu^{2+}_{(aq)}+SO^{2-}_{4(aq)}$ و $Zn^{2+}_{(aq)}+SO^{2-}_{4(aq)}$، لهما التركيز البدئي $C=1mol.L^{-1}$ نفسه والحجم $V=50ml$ نفسه.



نقيس التوتر بين الإلكترودين فنجد $E=1,1V$.

نغلق الدارة عند لحظة $t=0$، نترك العمود يشتغل وعند لحظة t نلاحظ أن الفولتمتر أصبح يشير إلى القيمة $U_{Cu/Zn}=0,4V$، وفي اللحظة نفسها يصبح تركيز أيونات النحاس II هو: $0,8mol.L^{-1}$

1 – حدد قطبية العمود وأعط رمزه الاصطلاحي.

2 – احسب شدة التيار المار في الدارة.

3 – حدد المقاومة الداخلية للعمود.

4 – باعتبار محلول كبريتات النحاس II محداً للتفاعل، عبر بدلالة I,V,C و$\mathcal{F}$ عن المدة t_{max} اللازمة لتفريغ العمود، احسب t_{max}

5 – حدد نسبة تقدم التفاعل داخل العمود عند اللحظة t.



6 – احسب تغير كتلة كل إلكترود عند اللحظة t.

7 – احسب التركيز المولي لأيونات الزنك عند اللحظة t.

معطيات: $R = 4\Omega$ ، $M(Zn)=65,4\ g.mol^{-1}$ ، $\mathcal{F}=N_A.e=96500C$ ، $M(Cu)=63,5g.mol^{-1}$

الحـل

1- رمز العمود:

يتكون العمود من المزدوجتين Cu^{2+}/Cu و Zn^{2+}/Zn.

نحدد أولاً قطبية العمود انطلاقا من المعطيات، حيث

لدينا: $U_{Cu/Zn}=0,4V$

يعني: $U_{Cu/Zn}=V_{Cu}-V_{Zn}>0$

إذن Cu هو الإلكترود ذو الجهد الأعلى.

وبالتالي: $\ominus\ Zn|Zn^{2+}//Cu^{2+}|Cu\ \oplus$

2- شدة التيار:

باعتبار الموصل الأومي لدينا: $U=R.I$

ولدينا: $U=U_{Cu/Zn}=U_{PN}$

ومنه: $I=\dfrac{U_{Cu/Zn}}{R}$

ت.ع: $I=\dfrac{0,4}{4}$

$I=0,1A$

3- مقاومة العمود:

حسب قانون أوم: $U_{PN}=E-rI$

إذن: $r=\dfrac{E-U_{PN}}{I}$

$r=\dfrac{1,1-0,4}{0,1}=7\Omega$

4- حساب t_{max}:

الأكسدة عند الأنود: $Zn \longrightarrow Zn^{2+}+2e^-$ (1)

الاختزال عند الكاثود: $Cu^{2+}+2e^- \longrightarrow Cu$ (2)

معادلة التفاعل: $Zn+Cu^{2+} \longrightarrow Zn^{2+}+Cu$

تحديد كمية المادة القصوى للإكترونات المنتقلة في الدارة.

لدينا من المعادلة (2): $n(e)_{max}=2.n_o(Cu^{2+})$

$=2.CV$

كمية الكهرباء القصوى التي تحملها هذه الإلكترونات

هي: $Q_{max}=n(e^-)_{max}.\mathcal{F}$

ولدينا العلاقة: $Q_{max}=I.t_{max}$

إذن: $t_{max}=n(e^-)_{max}.\dfrac{\mathcal{F}}{I}$

$t_{max}=2.\dfrac{cv.\mathcal{F}}{I}$

$t_{max}=2.\dfrac{1.0,05.96500}{0,1}=96500s\simeq 26,8h$

5- تحديد نسبة التقدم τ:

نعتبر الجدول الوصفي لتطور المجموعة:

$Cu^{2+}+Zn \longrightarrow Cu+Zn^{2+}$

حالة المجموعة	التقدم $x(mol)$	$n(Cu^{2+})$	$n(Zn)$	$n(Cu)$	$n(Zn^{2+})$
عند $t=0$	0	CV			CV
عند $t>0$	x	$CV-x$	$n_i(Zn)-x$	$n_i(Cu)+x$	$CV+x$
لحظة التفريغ النهائي	x_f	$CV-x_f=0$	$n_i(Zn)-x_f$	$n_i(Cu)+x_f$	$CV+x_f$

$\tau=\dfrac{x}{x_f}=\dfrac{x}{CV}$

تركيز الأيونات Cu^{2+} المتبقية عند اللحظة

t: $[Cu^{2+}]=0,8mol.L^{-1}$

كمية مادةCu^{2+} المتبقية عند هذه اللحظة هي:

$n(Cu^{2+})=[Cu^{2+}]V$

ومن الجدول لدينا العلاقة: $n(Cu^{2+})=CV-x$

إذن: $x=CV-n(Cu^{2+})=CV-[Cu^{2+}]V$

وبالتالي: $\tau=\dfrac{CV-[Cu^{2+}]v}{CV}$

$\tau=1-\dfrac{[Cu^{2+}]}{C}$

ت.ع: $\tau=1-\dfrac{0,8}{1}=0,2=20\%$



6 - تغير كتلة الإلكترودين:

– إلكترود النحاس: لدينا حسب الجدول الوصفي:

$n_f = n_i + x$

$\Delta n = n_f - n_i = x$

$\frac{\Delta m}{M} = x$

$\Delta m(Cu) = x.M(Cu) = V(C - [Cu^{2+}]).M(Cu)$

ت.ع: $\Delta m(Cu) = 50.10^{-3}(1 - 0,8).63,5$

$\Delta m(Cu) = 635mg$

تتزايد كتلة هذا الإلكترود ب $635mg$

– إلكترود الزنك: $n_f = n_i - x$

$\Delta n = n_f - n_i = - x$

$\frac{\Delta m}{M} = - x$

إذن: $\Delta m(Zn) = - x.M(Zn)$

$\Delta m(Zn) = - V(Cu - [Cu^{2+}]).M(Zn)$

$\Delta m(Zn) = - 50.10^{-3}(1 - 0,8).65,4$

$= - 654mg$

يفقد إلكترود الزنك $654\ mg$ من كتلته.

تمرين 6

تمثل التبيانة عموداً تتدخل في اشتغاله المزدوجتان Ag^+/Ag و Fe^{3+}/Fe^{2+} نغلق الدارة عند لحظة $t=0$، فيمر فيها تيار كهربائي شـــدته ثابتة، وذلك نتيجة حـــدوث تفاعل كيميائي ثابتـــة التوازن المقرونـــة بمعادلته هي $K=3,16$.

إلكترود البلاتين Pt
com
R
mA
قنطرة أيونية
Ag
محلول $Ag^+ + Cl^-$
محلول $Fe^{2+} + SO_4^{2-}$
$C_2=[Ag^+]_i=0,1mol.L^{-1}$
$V_2=200ml$
$C_1=[Fe^{2+}]_i=0,1mol.L^{-1}$
$V_1=200ml$



1 – اكتب، معللاً جوابك، معادلة التفاعل.

2 – تحقق أن المجموعة توجد خارج حالة التوازن عند اللحظة $t=0$

3 – ما دور إلكترود البلاتين؟ وما الفائدة من اســـتعمال البلاتين بدل فلز آخر مثل Zn.

4 – نترك العمود ينفرغ، وعند لحظة t_f يصبح تركيب الخليط كالتالي:

$[Ag^+]_f=9,25.10^{-2}mol.L^{-1}$

$[Fe^{2+}]_f=2,55.10^{-2}mol.L^{-1}$

$[Fe^{3+}]_f=7,45.10^{-2}mol.L^{-1}$

1.4 – بين أن العمود يتوقف عن الاشتغال عند اللحظة t_f.

2.4 – احسب نسبة التقدم النهائي للتفاعل.

3.4 – احسب كتلة الفضة المتوضعة .

نعطي: $M(Ag)=108g.mol^{-1}$

الحـل

1 - معادلة التفاعل:

نلاحظ أن الأمبيرمتر مركب في الدارة بحيث قطبه السالب (COM) مرتبط بإلكترود البلاتين الذي يلعب الدور الإلكترود ⊖. منحى التيار يتم من إلكترود الفضة



⊕ نحو إلكترود البلاتين ⊖، وهكذا يكون منحى حركة الإلكترونات هو المنحى المعاكس.

مصدر الإلكترونات هو أكسدة Fe^{2+}:

$$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + 1e^-$$

عند الكاثود:

$$Ag^+ + 1e^- \longrightarrow Ag$$

معادلة التفاعل:

$$Fe^{2+} + Ag^+ \longrightarrow Fe^{3+} + Ag$$

2 – حالة المجموعة:

خارج التفاعل عند الحالة البدئية:

$$Q_{ri} = \frac{[Fe^{3+}]_i}{[Fe^{2+}]_i [Ag^+]_i}$$

$[Fe^{3+}]_i = 0$، إذن: $Q_{ri} = 0$

لدينا إذن: $Q_{ri} < K$

مما يعني أن المجموعة لا توجد في حالة توازن.

بحيث تتطور تلقائياً وفق منحى المعادلة السابقة.

3 – دور سلك البلاتين:

يلعب هذا الإلكتـــرود دور ممر تعبره الإلكترونات من محلول Fe^{2+} إلى خارج الدارة.

يتم اســـتعمال البلاتين عوض فلز آخـــر لأنه غير قابل للأكسدة، عكس الفلزات Fe, Al, Zn... التي تتأكسد من طرف أيونات الأيونات Ag^+

1.4 – توقف اشتغال العمود:

لنحسب خارج التفاعل عند اللحظة t_f.

$$Q_{rf} = \frac{[Fe^{3+}]_f}{[Fe^{2+}]_f [Ag^+]_f}$$

$$Q_{rf} = \frac{7,45.10^{-2}}{[2,55.10^{-2}.9,25.10^{-2}]} = 3,16 = K$$

توجد المجموعة عند حالة توازن كيميائي، وهذا يعني أنها لا تتطور، مما يؤدي إلى توقف حركة الإلكترونات وانعدام شدة التيار.

2.4 – نسبة التقدم النهائي:

لدينا حسب تعبير نسبة التقدم τ: $\tau = \frac{x_f}{x_{max}}$

نستعمل الجدول الوصفي لتقدم التفاعل:

$$Fe^{2+} + Ag^+ \longrightarrow Fe^{3+} + Ag$$

الحالة المجموعة	التقدم x	$n_o(Fe^{2+})$	$n_o(Ag^+)$	$n_o(Fe^{3+})$	$n_o(Ag)$
الحالة البدئية	0	c_1v_1	c_2v_2	0	$n_o(Ag)$
الحالة النهائية	x	c_1v_1-x	c_2v_2-x	x	$n_o(Ag)+x$
حالة التوازن	x	$[Fe^{2+}]v_1$	$[Ag^+]_f v$	$[Fe^{3+}]_f$	$n_o(Ag)+x_f$

لدينا عند التوازن:

$$x_f = n_f(Fe^{3+})$$
$$= [Fe^{3+}]_f.v_1$$
$$x_f = 7,45.10^{-2}.0,2$$
$$x_f = 1,49.10^{-2}mol.$$

– حساب x_{max}:

نحدد المتفاعل المحد:

$$\frac{n_0(Fe^{2+})}{1} = c_1v_1 = 0,1.0,2 = 2.10^{-2}mol$$

$$\frac{n_0(Ag^+)}{1} = c_2v_2 = 0,1.0,2 = 2.10^{-2}mol.$$

الخليط إذن تناسبي.

$$x_{max} = 2.10^{-2}mol.$$

إذن:

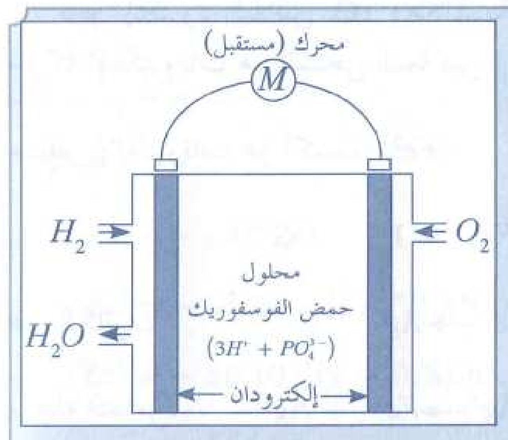
$$\tau = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{1,49.10^{-2}}{2.10^{-2}}$$

$$\tau = 74,5\%$$

3.4 – كتلة الفضة المتوضعة:

$$n(Ag) = x_f$$
$$m(Ag) = x_f.M(Ag)$$
$$m(Ag) = 1,49.10^{-2}.108 = 1,6g$$

تمرين 7



يمثل الشكل جانبه تبيانة عمود كهركيميائي يعتمد مبدأه على التفاعل بين الغازين H_2 وO_2، ويسمى هذا النوع من الأعمدة بالعمود ذا محروق "Pile à combustible"، يتم تزويد خلية التفاعل داخل هذا العمود بصبيب من الغازين H_2 وO_2 ويتم التخلص من الماء الناتج خارج العمود.

ويعتبر التفاعل ناشرا لحرارة مهمة. المزدوجتان الداخلتان في التفاعل هما: $H^+_{(aq)}/H_{2(g)}$ و $O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$

1 – عين منحى حركة حملة الشحن خارج العمود.

2 – اكتب معادلة كل من الأكسدة والاختزال وكذا المعادلة الحصيلة المنمذجة للتفاعل داخل العمود خلال اشتغاله.

3 – ما دور محلول حمض الفوسفوريت (H_3PO_4)

4 – يمثل غاز الهيدروجين "المحروق"، علل هذه التسمية.

5 – بيّنت بعض الدراسات أنه لو تم تعويض البنزين بهذا العمود لتشغيل محرك سيارة فإن كتلة قيمتها $600g$ من غاز الهيدروجين تمكن السيارة من قطع $100km$ بدل $8L$ من البنـــزين.

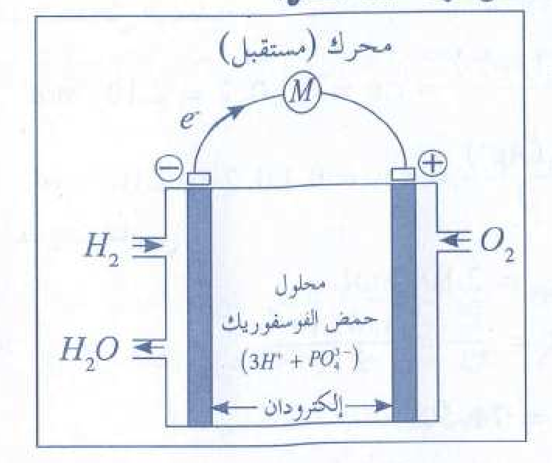
1.5 – باعتبار الشروط العادية لدرجة الحرارة والضغط ($25°C$ و$1atm$)، احسب حجم الغاز H_2 اللازم لكي تقطع السيارة المسافة $100km$.

2.5 – استنتج بعض أسباب الاستغناء في الوقت الراهن عن هذا النوع من الأعمدة.

معطيات: $R=0,082L\ atm.mol^{-1}.k^{-1}$ $M(H)=1\ g.mol^{-1}$ $M(O)=16g.mol^{-1}$

الحـل

1 - منحى حركة حملة الشحن:



تنتقـل الإلكترونات خـارج العمود مــن الأنود إلى الكاثود.

2 - معادلة التفاعل:

الأكسدة عند الأنود: $H_{2(g)} \longrightarrow 2H^+_{(aq)} + 2e^-$

الاختزال عند الكاثود:

$O_{2(g)} + 4H^+_{(aq)} + 4e^- \longrightarrow 2H_2O$

معادلة التفاعل: $2H_{2(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2H_2O_{(l)}$

3 - دور حمض الفوسفوريك:

نلاحظ أن اختزال غاز الأوكســجين O_2 يتطلب وجود الأيونـــات H^+ التي يوفرها محلـــول حمضي كحمض الفوسفوريك.

4 - الغاز المحروق:

يبدو التفاعل الحصيلة وكأنـــه احتراق، وبما أن تفاعل الغاز H_2 مع الأوكســجين ناشــر للحرارة فإنه يشـبه تفاعلات احتراق الهيدروالمحروقات الأخرى كالهيدو كربورات مثلا، لذا نقول إن H_2 عبارة عن محروق.



1.5 - حجم الهيدروجين:

تتطلب المسافة $100km$ تزويد السيارة بالكتلة $m = 600\ g$ من الغاز H_2. لنحسب حجم هذه الكمية من الغاز في الشروط العادية، وذلك باعتبار H_2 غازا كاملاً:

$$PV = nRT$$

$$V = n.\frac{RT}{P} = \frac{m}{M(H_2)}.\frac{RT}{P}$$

ت.ع:

$$= \frac{600}{2.}\ \frac{0,082.298}{1}$$

$$= 7,33.10^3 L$$

2.5 - سبب الاستغناء عن العمود:

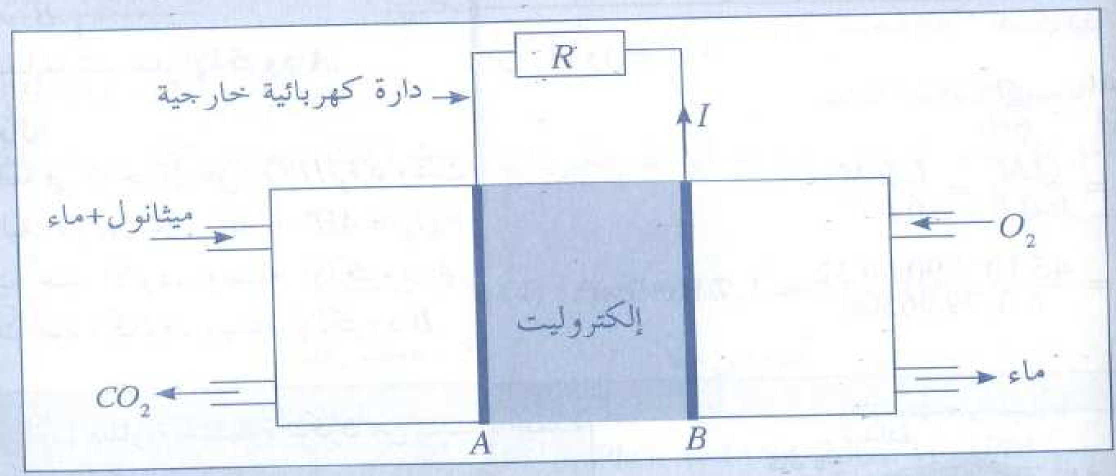
مقارنة مع حجم سيارة، يعتبر الحجم الكبير للغاز $_2$ عائقاً كبيرا لعدم تداول هذا العمود.

تمرين 8

يتطرق هذا التمرين إلى دراسة عمود ذي محروق (pile à combustible) باستعمال الميثانول.

يتكون هذا العمود من مقصورتين، يفصل بينهما إلكتروليت يلعب دور القنطرة الأيونية، وإلكترودين A وB.

عند اشتغال العمود يتم تزويده بالميثانول السائل وغاز ثنائي الأوكسجين. (انظر الشكل)



المعطيات:

- ثابتة فاراداي: $F=96500C.mol^{-1}$
- الكتلة الحجمية للميثانول السائل: $\rho = 0,79g.cm^{-3}$
- الكتلة المولية للميثانول: $M(CH_3OH)=32g.mol^{-1}$
- المزدوجتان (مختزل/مؤكسد) المتدخلتان في هذا التحول هما: $(O_{2(g)}/H_2O_{(l)})$ و $(CO_{2(g)}/CH_3OH_{(l)})$.

خلال اشتغال العمود، يحدث عند أحد الإلكترودين تحول ننمذجه بالمعادلة الكيميائية التالية:

$$CH_3OH + H_2O \longrightarrow CO_2 + a.H^+ + b.e^-$$

1- حدد المعاملين a و b.

2- عيّن، من بين الإلكترودين A وB، الإلكترود الذي يحدث عنده هذا التفاعل. علل الجواب.

3- اكتب المعادلة المنمذجة للتحول الحاصل عند الإلكترود الآخر، وأعط اسمي الإلكترودين A وB.

4- يزود العمود الدارة الخارجية بتيار كهربائي شدته $I=45mA$ خلال مدة زمنية $\Delta t = 1h30\min$ من الاشتغال.

حدد الحجم V للميثانول المستهلك خلال Δt.

عن الامتحان الوطني الموحد للبكالوريا – الدورة العادية 2010

شعبة العلوم التجريبية – مسلك العلوم الفيزيائية

الحل

1 - تحديد a وb:

$$CH_3OH + H_2O \longrightarrow CO_2 + a.H^+ + b.e^-$$

موازنة المعادلة:

– انحفاظ العنصر H: $a=6$.

– انحفاظ الشحنة: $0=+6+b(-1)$

إذن: $b=6$

2 - تعيين الإلكترود الذي يحدث عنده التفاعل:

التفاعل السابق عبارة عن أكسدة يتم خلالها تحرير إلكترونات.

انطلاقا من منحى التيار الكهربائي نلاحظ أن الإلكترونات تتحرك من A نحو B.

إذن: الأكسدة السابقة تتم عند الإلكترود A.

3 - معادلة الاختزال:

المزدوجة المتدخلة في الاختزال هي: O_2/H_2O، وذلك وفق المعادلة التالية: $O_2 + 4H^+ + 4e^- \longrightarrow 2H_2O$

الأكسدة تحدث عند الأنود، ويمثله الإلكترود A، والاختزال يحدث عند الكاثود، ويمثله الإلكترود B.

4 - حجم الميثانول المستهلك:

كمية المادة n للميثانول المستهلكة خلال المدة Δt:

$$(1)\quad n = \frac{m}{M} = \rho\frac{V}{M}$$

M: الكتلة المولية للميثانول وρ كتلته الحجمية.

وانطلاقا من جدول معادلة الأكسدة:

$$(2)\quad n = n_i - n_f = x = \frac{n(e^-)}{6} = \frac{Q}{6F}$$

	$CH_3OH + H_2O \longrightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$	$n(e^-)$
n_i		
$n_f=n_i-x$		$6x$

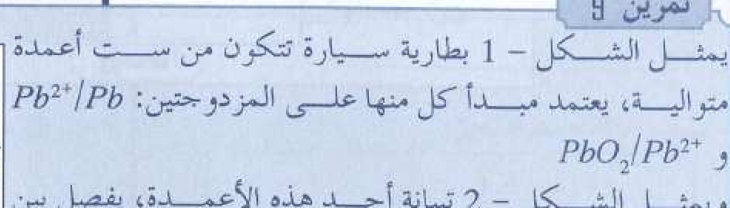
من (1) و(2) لدينا:

$$\frac{\rho V}{M} = \frac{Q}{6F}$$

$$V = \frac{Q.M}{6.\rho.F} = \frac{I.\Delta t.M}{6.\rho.F}$$

$$V = \frac{45.10^{-3}.90.60.32}{6.0,79.96500} = 1,7.10^{-2}cm^3$$

تمرين 9



يمثل الشكل – 1 بطارية سيارة تتكون من ست أعمدة متوالية، يعتمد مبدأ كل منها على المزدوجتين: Pb^{2+}/Pb و PbO_2/Pb^{2+}

ويمثل الشكل – 2 تبيانة أحد هذه الأعمدة، يفصل بين الإلكترودين محلول مركز لحمض الكبريتيك $(2H^+ + SO_4^{2-})$

1 – اكتب معادلة التحول الذي يحدث على مستوى كل إلكترود خلال اشتغال البطارية كمولد.

2 – استنتج حصيلة التفاعل بين المزدوجتين السابقتين.

3 – خلال اشتغال البطارية تترسب كبريتات الرصاص $PbSO_{4(s)}$ على كل من الإلكترودين.

بين أن حصيلة التفاعل تكتب كالتالي:

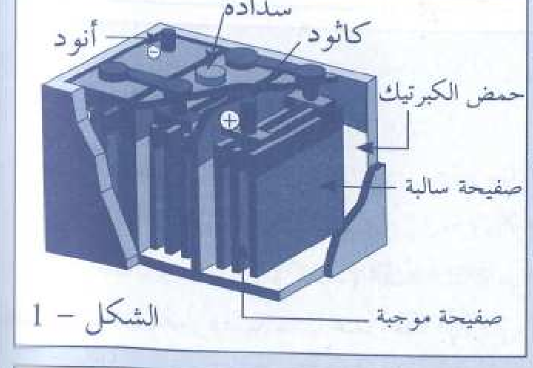
$$PbO_{2(s)} + Pb_{(s)} + 2(2H^+, SO_4^{2-})_{(aq)} \longrightarrow 2PbSO_{4(s)} + 2H_2O_{(l)}$$

4 – يعتبر حمض الكبريتيك محدا للتفاعل في البطاريات.

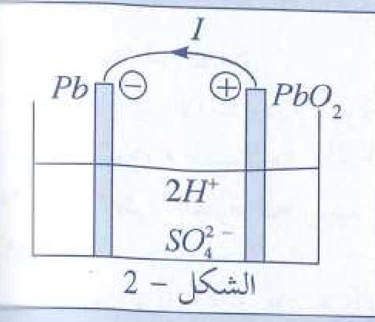
بين أن سعة البطارية Q تتناسب اطرادا مع الكتلة البدئية m_0 لهذا الحمض.

5 – احسب الكتلة m_0 اللازمة لإنجاز بطارية سعتها تساوي $40A.h$.

معطيات: $M(H_2SO_4)=98g/mol$ $\quad \mathcal{F}=96500\ C/mol$



الشكل – 1



الشكل – 2



الحــل

1 - الأكسدة والاختزال:

لدينا المزدوجتين: Pb^{2+}/Pb و PbO_2/Pb^{2+}

يتبين من خلال الشكل 2 أن الأكسدة تطرأ على الفلز Pb:

$$(1)\ Pb \longrightarrow Pb^{2} + 2e^{-}$$

ويحدث اختزال PbO_2:

$$(2)\ PbO_2 + 4H^{+} + 2e^{-} \longrightarrow Pb^{2+} + 2H_2O$$

الأيونات H^{+} متوفرة بفضل وجود حمض الكبرتيك.

2 - التفاعل الحصيلة:

$$(3)\ Pb + PbO_2 + 4H^{+} \longrightarrow 2Pb^{2+} + 2H_2O$$

3 - الحصيلة النهائية للتفاعل:

تتفاعل الأيونات الناتجة Pb^{2+} مع أيونات الكبريتات حسب المعادلة التالية:

$$(4)\ Pb^{2+} + SO_4^{2-} \longrightarrow PbSO_4(s)$$

يتكون هذا الراسب على الإلكترودين معاً.

بانجاز العملية 2×(4)+(3) لدينا

$$Pb + PbO_2 + 4H^{+} + 2SO_4^{2-} + 2Pb^{2+} \rightarrow 2Pb^{2+} + 2H_2O + 2PbSO_{4(s)}$$

$$PbO_{2(s)} + Pb_{(s)} + 2(2H^{+}, SO_4^{2-})_{aq} \rightarrow 2PbSO_{4(s)} + 2H_2O$$

4 - تعبير Q بدلالة m_0:

يعبر عن سعة العمود بالعلاقة: $Q = n(e^{-}).\mathcal{F}$

حيث $n(e^{-})$ كمية مادة الإلكترونات القصوية التي ينتجها العمود.

وباعتبار الجدول الوصفي للاختزال، لدينا:

$$x = \frac{n(e^{-})}{2} = \frac{n(H^{+})}{4}$$

$$n(e^{-}) = \frac{n(H^{+})}{2}$$

ومن صيغة محلول حمض الكبرتيك: $2H^{+} + SO_4^{2-}$

نكتب:

$$\frac{n(H^{+})}{2} = \frac{n(2H^{+} + SO_4^{2-})}{1}$$

يعني:

$$n(H^{+}) = 2n(H_2SO_4) = 2.\frac{m(H_2SO_4)}{M(H_2SO_4)}$$

حيث $m(H_2SO_4)$ هي كتلة حمض الكبرتيك المتفاعلة يعني m_0.

وهكذا نجد:

$$Q = \frac{m_0}{M(H_2SO_4)}.\mathcal{F}$$

5 - حساب m_0:

لدينا من العلاقة السابقة:

$$m_0 = \frac{Q.M(H_2SO_4)}{\mathcal{F}}$$

$$Q = 40A.h$$

$$m_0 = \frac{40.3600.98}{96500} = 136,2g$$